

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-293055

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C22C 5/06

C23C 14/24

C23C 14/34

G11B 7/24

G11B 7/26

(21)Application number : 2002-105435

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.2002

(72)Inventor : SHIMIZU JUICHI

(54) SILVER ALLOY THIN FILM AND SILVER ALLOY FOR FORMING THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver alloy thin film which has a high reflectivity, is excellent in the uniformity of the reflectivity, and also has a reduced change with the lapse of time, i.e., the one which is suitably used for a reflection film of an optical recording disk dealing with high recording density or of a display device dealing with a high definition screen, and to provide a silver alloy which is suitably used for forming the silver alloy thin film.

SOLUTION: The silver alloy thin film contains 0.01 to 0.1 atomic % of one or more kinds of metals selected from Pd and Pt, and, if required, containing one or more kinds of metals selected from Zn, Mg and Cu, and the balance Ag with inevitable impurities. The silver alloy suitably used for the production of the same has the same componential composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-293055
(P2003-293055A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターム* (参考) |
|------------------------------|-------|---------------|-------------|
| C 2 2 C 5/06 | | C 2 2 C 5/06 | Z 4 K 0 2 9 |
| C 2 3 C 14/24 | | C 2 3 C 14/24 | E 5 D 0 2 9 |
| | | 14/34 | A 5 D 1 2 1 |
| G 1 1 B 7/24 | 5 3 8 | G 1 1 B 7/24 | 5 3 8 E |
| 7/26 | 5 3 1 | 7/26 | 5 3 1 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2002-105435(P2002-105435)

(22) 出願日 平成14年4月8日 (2002. 4. 8)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 清水 寿一

東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
金属鉱山株式会社電子事業本部内

(74) 代理人 100084087

弁理士 嶋田 朝雄 (外1名)

Fターム(参考) 4K029 BA22 BD00 BD02 BD09 CA01
CA05 DB04 DC04

5D029 MA13

5D121 AA05 EE02 EE03 EE08 EE09
EE14

(54) 【発明の名称】 銀合金薄膜および薄膜製造用銀合金

(57) 【要約】

【課題】 反射率が高く、反射率の均一性が優れ、かつ経時変化が小さい銀合金薄膜、換言すれば高記録密度対応の光記録ディスクや高精細画面对応の表示デバイス装置の反射膜に用いて好適な銀合金薄膜、および該銀合金薄膜の製造に用いて好適な銀合金を提供する。

【解決手段】 上記銀合金薄膜は、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%、必要によりZn、MgおよびCuのうちの1種以上を0.1~5原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。また、上記製造に用いて好適な銀合金は、上記と同様の成分組成を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる銀合金薄膜。

【請求項2】 PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%、並びにZn、MgおよびCuのうちの1種以上を0.1~5原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる銀合金薄膜。

【請求項3】 反射率が90%以上である請求項1~2のいずれかに記載の銀合金薄膜。

【請求項4】 反射膜用、電極膜用または遮光膜用である請求項1~3のいずれかに記載の銀合金薄膜。

【請求項5】 PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる薄膜製造用銀合金。

【請求項6】 PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%、並びにZn、MgおよびCuのうちの1種以上を0.1~5原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる薄膜製造用銀合金。

【請求項7】 スパッタリングターゲット用または蒸着源用である請求項5~6のいずれかに記載の薄膜製造用銀合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の光記録ディスクや表示デバイス装置の反射膜などに用いて好適な銀合金薄膜、および該銀合金薄膜の製造に用いて好適な銀合金に関する。

【0002】

【従来の技術】ディスクに記録した情報を光信号を用いて読み取るCD、DVD、MODなどの各種光記録ディスクや、画像情報を表示するためのLCD、PDP、ELなどの各種表示デバイス装置には、スパッタリングや蒸着などの方法により形成された厚さ数百Å~数千Åの反射膜が用いられている。

【0003】この反射膜には、反射率が高いこと、反射率が面内で均一なこと、反射率の経時変化が小さいことなどの特性が要求される。そのため、従来は、Al、Au、Agおよびそれらの合金からなる金属薄膜が主として用いられてきた。

【0004】近年、光記録ディスクや表示デバイス装置の高記録密度化、高精細化に対応して、反射率がより高く、反射率の均一性がより優れた反射膜に対する要求が高まってきている。

【0005】上記AlおよびAl合金からなる反射膜は、反射率が低いため、上記要求特性を満足できないことが明らかになっている。また、上記AuおよびAu合金からなる反射膜は、上記要求特性を満足できる可能性はあるが、価格が非常に高いため、市販の光記録ディスクや表示デバイス装置に用いることが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の反射膜のうちのAgおよびAg合金からなる反射膜は、反射率が高いという点で好適な材料である。しかしながら、特に純Agからなる反射膜は、反射率の均一性や経時変化の点で、前記要求特性を十分に満足させることができなかった。

【0007】そこで、本発明の目的は、上記問題点を解決し、反射率が高く、反射率の均一性が優れ、かつ経時変化が小さい銀合金薄膜、換言すれば高記録密度対応の光記録ディスクや高精細画面对応の表示デバイス装置の反射膜に用いて好適な銀合金薄膜を提供すること、および該銀合金薄膜の製造に用いて好適な銀合金を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の銀合金薄膜は、一特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。反射率は90%以上が好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。

【0009】本発明の銀合金薄膜は、他の特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%、並びにZn、MgおよびCuのうちの1種以上を0.1~5原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。反射率は90%以上が好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。

【0010】本発明の銀合金薄膜は、反射膜用、電極膜用または遮光膜用に適している。

【0011】本発明の薄膜製造用銀合金は、一特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。

【0012】本発明の薄膜製造用銀合金は、他の特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%、並びにZn、MgおよびCuのうちの1種以上を0.1~5原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。

【0013】本発明の薄膜製造用銀合金スパッタリングターゲット用または蒸着源用に適している。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため種々の検討を行った結果次の(1)~(3)の事項を見出し、本発明に到達した。

【0015】(1)純Agの反射膜で反射率の均一性が劣るのは、スパッタリング法で該反射膜を形成する際に原料として用いるターゲットの結晶粒が粗大なため、該反射膜の(イ)膜厚のばらつきおよび(ロ)Ag結晶粒径のばらつきが大きくなりやすいからである。

【0016】(2)純Agの反射膜で反射率の経時変化が大きい(純Ag反射膜の安定性が劣る)のは、(イ)耐熱性に関し、反射膜の使用環境下で、特に温度の影響により、該反射膜中のAg結晶粒が粗大化しやすい、(ロ)耐食性に関し、主としてAgの硫化によって該反射膜が腐食

されやすいからである。

【0017】(3) 上記(1) および(2)の対策として、Pd、Pt、Zn、Mg、Cuの添加が有効である。

【0018】すなわち、本発明の銀合金薄膜は、その一特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。また、他の特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%、並びにZn、MgおよびCuのうちの1種以上を0.1~5原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。当該銀合金薄膜は、反射率が高く、反射率の均一性が優れ、かつ経時変化が小さい。

【0019】なお、反射率の均一性が優れるとは、具体的には、反射率のばらつきが小さいということである。ここで反射率のばらつきの意味は、次の通りである。すなわち、分光光度計により、波長650nmの光を用いて、薄膜試料中の相異なる場所の30点で反射率を測定する。こうして得た30点のデータの最大値と最小値との差を反射率のばらつきとする。

【0020】本発明の銀合金薄膜は、例えば光記録ディスクの反射膜用や、表示デバイス装置の反射膜用、電極膜用、遮光膜用である。

【0021】本発明の薄膜製造用銀合金は、その一特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。また、他の特徴によれば、PdおよびPtのうちの1種以上を0.01~0.1原子%、並びにZn、MgおよびCuのうちの1種以上を0.1~5原子%含み、残部がAgおよび不可避不純物からなる。

【0022】本発明の薄膜製造用銀合金は、例えばスパッタリングターゲット用、蒸着源用である。

【0023】本発明の銀合金薄膜は、本発明の薄膜製造用銀合金を原料としてスパッタリングあるいは蒸着で形成され、PdおよびPtのうちの1種以上を含むか、あるいは、PdおよびPtのうちの1種以上、並びにZn、MgおよびCuのうちの1種以上を含む。本発明の銀合金薄膜が、反射率が高く、反射率の均一性、耐熱性および耐食性が優れる理由は、次の(1)~(4)の通りである。

【0024】(1) 本発明の薄膜製造用銀合金は結晶粒が微細化されている(平均結晶粒径: 200μm以下)ので、形成された第1発明および第2発明の銀合金薄膜は、膜厚のばらつきが小さく、従って反射率の均一性が優れる。反射率が均一になれば、銀合金が本来有する高反射率が実現する。

【0025】(2) 本発明の銀合金薄膜に含まれるPdおよびPtは、該薄膜中の結晶粒を微細化し、さらに反射膜中結晶粒の粗大化を抑える(該薄膜の結晶粒径のばらつき、およびそのばらつきの経時変化を小さくする)。従って、Pt、Pdのうちの一種以上を添加することにより、反射率のばらつきを小さくし(反射率の均一性を向上させ、反射率を高くし)、該薄膜の耐熱性を向上させ

る。

【0026】(3) 本発明の銀合金薄膜に含まれるPdおよびPtは、該薄膜の耐食性をも向上させる。

【0027】(4) 第2発明の銀合金薄膜に含まれるZn、MgおよびCuは、耐食性をさらに向上させる。

【0028】PdおよびPtのうちの1種以上が0.01原子%未満では、該1種以上の上記作用効果が十分得られず、一方、0.1原子%を超えると、該1種以上の上記作用効果がより大きくなる。また、0.1原子%を超えると、特に表示デバイス装置用途で要求されるエッチング性が低下する。そのために、表示デバイス装置の製造に好適なエッチャーでエッチングをして薄膜にパターンを形成することが困難になる。なお、この際エッチング力の強いエッチャーを用いればエッチングは可能である。しかし、その場合には薄膜以外の材料も同時にエッチングしてしまうため、製造工程が複雑になってコストアップを招く。

【0029】Zn、MgおよびCuのうちの1種以上が0.1原子%未満では、該1種以上の耐食性向上作用が十分得られない。一方、5原子%を超えると、反射率の低下が大きくなる。

【0030】なお、本発明の銀合金薄膜は、光記録ディスクや表示デバイス装置の反射膜用として好適である。また、反射率が高い点、耐食性に優れる点、エッチング性に優れる点、さらに純Agに近い純度を有し電気抵抗が低い点から、表示デバイス装置の電極膜用、遮光膜用としても好適である。

【0031】本発明の銀合金薄膜は、本発明の薄膜製造用銀合金であるスパッタリングターゲットや蒸着源などの薄膜製造原料から形成することができる。この原料の成分組成は、形成したい銀合金薄膜の成分組成とほぼ同様にすればよい。

【0032】本発明の薄膜製造用銀合金は、粉末冶金法や溶解鑄造法などの公知の合金製造方法により、適当な塑性加工条件、加熱条件などで製造することができる。

【0033】

【実施例】[実施例1~12、比較例1~6] 99.99原子%の純度を有する塊状のAg、Pd、Pt、Zn、MgおよびCuを配合し、真空溶解炉で鑄塊を溶製した。この鑄塊について熱間圧延した後に冷間圧延と焼鈍を繰り返すことにより、ターゲットを得た。このターゲットについて化学分析を行い、平均結晶粒径を測定した。なお、平均結晶粒径は断線組織観察によった。これらの結果を表1に示す。

【0034】次に、上記ターゲットを用いて、マグネトロンスパッタ法により、10cm角のガラス基板上に、厚さ3000Åの薄膜試料を形成した。形成した薄膜試料について化学分析を行い、反射率、反射率均一性、耐熱性、耐食性およびエッチング性を測定・評価した。

【0035】反射率の測定は、分光光度計により、波長

650nmの光を用いて、1つの薄膜試料中の相異なる場所の30点で行った。得られたデータから平均値を求め、それを薄膜試料の反射率とした。また、得られたデータからばらつきを求め、そのばらつきが小さいほど反射率の均一性が良好と評価した。なお、ばらつきは、30点の測定値の最大値と最小値との差である。

【0036】上記薄膜試料（成膜したまま）に500℃・10秒間の熱処理を施して得られた薄膜試料（加熱後）について、上記と同様に反射率を測定した。得られたデータから、平均値およびばらつきを求めた。そして、成膜したままの試料についての平均値と加熱後の試料についての平均値とを比較し、また成膜したままの試料についてのばらつきと加熱後の試料についてのばらつきとを比較した。つまり、耐熱試験による平均値の変化（差）およびばらつきの変化（差）を調べた。それによって、成膜したままの試料の耐熱性を総合的に評価した（平均値の変化およびばらつきの変化が小さいほど耐熱性が高い）。

* 【表1】

| | ターゲット 組成(原子%) | | | | | | 平均結晶粒径 (μm) |
|-------|---------------|------|-----|-----|-----|----|-----------------------------|
| | Pd | Pt | Zn | Mg | Cu | Ag | |
| 実施例1 | 0.01 | - | - | - | - | 残 | 98 |
| 実施例2 | 0.05 | - | - | - | - | " | 79 |
| 実施例3 | 0.10 | - | - | - | - | " | 70 |
| 実施例4 | - | 0.01 | - | - | - | " | 101 |
| 実施例5 | - | 0.05 | - | - | - | " | 84 |
| 実施例6 | - | 0.10 | - | - | - | " | 72 |
| 実施例7 | 0.05 | - | - | - | 0.1 | " | 57 |
| 実施例8 | 0.05 | - | - | - | 5.0 | " | 51 |
| 実施例9 | 0.05 | - | 0.1 | - | - | " | 80 |
| 実施例10 | - | 0.05 | 5.0 | - | - | " | 61 |
| 実施例11 | - | 0.05 | - | 0.1 | - | " | 82 |
| 実施例12 | - | 0.05 | - | 5.0 | - | " | 56 |
| 比較例1 | - | - | - | - | - | " | 213 |
| 比較例2 | 0.5 | - | - | - | - | " | 49 |
| 比較例3 | - | 0.5 | - | - | - | " | 57 |
| 比較例4 | 0.05 | - | 7.0 | - | - | " | 50 |
| 比較例5 | 0.05 | - | - | 7.0 | - | " | 47 |
| 比較例6 | 0.05 | - | - | - | 7.0 | " | 44 |

(注) 「-」は無添加。

* 【0037】耐食性については、成膜したままの試料をZnS粉末中に室温で1時間放置した後に、上記と同様に反射率を測定した。そして、このように放置した反射率が成膜したままの反射率から減少した減少分（差）の、成膜したままの反射率に対する百分率（減少率(%)）を求めた。この減少率(%)が小さいほど耐食性が良好と評価した。

【0038】エッチング性については、フォトリソストを用いてエッチングパターンを形成した後に、硝酸第2セリウムアンモン系水溶液を用いてエッチング処理した。そして、パターン通りにエッチングされかつ膜剥離や膜腐食が見られない場合をエッチング性「良」と、そうでない場合をエッチング性「不良」と評価した。

【0039】以上のようにして得られた結果を表2に示す。なお、薄膜試料の化学分析は、ターゲットの化学分析とほぼ同等であった。

【0040】

【0041】

【表2】

| | 成膜したままの反射率(%) | | 加熱後の反射率(%) | | 耐食性(反射率の減少率、%) | エッチング性 |
|-------|---------------|------|------------|------|----------------|--------|
| | 平均値 | ばらつき | 平均値 | ばらつき | | |
| 実施例1 | 97.5 | 1.6 | 97.4 | 2.6 | 11 | 良 |
| 実施例2 | 97.4 | 1.3 | 97.4 | 2.0 | 11 | " |
| 実施例3 | 97.7 | 0.9 | 97.8 | 1.3 | 10 | " |
| 実施例4 | 97.3 | 1.7 | 97.3 | 2.5 | 11 | " |
| 実施例5 | 97.3 | 1.2 | 97.2 | 2.0 | 11 | " |
| 実施例6 | 97.4 | 1.1 | 97.4 | 1.3 | 10 | " |
| 実施例7 | 97.1 | 1.1 | 96.9 | 1.8 | 11 | " |
| 実施例8 | 94.9 | 0.9 | 94.0 | 1.3 | 8 | " |
| 実施例9 | 96.8 | 1.2 | 95.4 | 2.3 | 10 | " |
| 実施例10 | 91.0 | 1.5 | 90.0 | 2.9 | 6 | " |
| 実施例11 | 96.9 | 1.0 | 96.9 | 1.7 | 10 | " |
| 実施例12 | 91.6 | 1.6 | 90.8 | 1.6 | 5 | " |
| 比較例1 | 97.3 | 4.2 | 97.3 | 10.1 | 12 | " |
| 比較例2 | 97.6 | 0.8 | 97.5 | 1.0 | 9 | 不良 |
| 比較例3 | 97.6 | 0.8 | 97.7 | 1.1 | 10 | " |
| 比較例4 | 82.2 | 2.0 | 79.7 | 2.8 | 5 | 良 |
| 比較例5 | 84.6 | 2.3 | 83.6 | 2.0 | 3 | " |
| 比較例6 | 86.0 | 1.8 | 84.9 | 1.8 | 6 | " |

【0042】以上の結果から次の(1)～(6)のことが分かる。

【0043】(1) 実施例1～12では、反射率が高く、反射率の均一性に優れ、加熱や酸による反射率の変化および反射率ばらつきの変化が小さく(耐熱性および耐食性に優れ)、しかもエッチング性に優れる反射膜が得られている。

【0044】(2) 比較例1では、PdやPtが添加されていないためにターゲットの結晶粒が粗大になり(平均結晶粒径: 213 μ m)、薄膜の反射率均一性および耐熱性が低下している(反射率ばらつきの変化(差)が大きい(5.9%))。

【0045】(3) 比較例2、3では、Pd(比較例2)およびPt(比較例3)が多すぎるために、これらの薄膜のエッチング性が低下している。

【0046】(4) 比較例4では、Znが多すぎるため

に、薄膜の反射率および耐熱性が低下している(反射率平均値の変化(差)が大きい(2.5%))。

【0047】(5) 比較例5では、Mgが多すぎるために、薄膜の反射率および反射率均一性が低下している。

【0048】(6) 比較例6では、Cuが多すぎるために、薄膜の反射率が低下している。

【0049】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、反射率が高く、反射率の均一性が優れ、かつ経時変化が小さい銀合金薄膜、換言すれば高記録密度対応の光記録ディスクや高精細画面对応の表示デバイス装置などの反射膜、電極膜、遮光膜などに用いて好適な銀合金薄膜を提供することができる。また、このような銀合金薄膜の製造に用いて好適な銀合金をも提供することができる。